

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ГЛИЦЕРИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ**С.П. Сафронов, Е.А. Красных, С.В. Леванова[@]**

Самарский государственный технический университет, г. Самара 443100, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: kinterm@samgtu.ru

В работе на модельных системах исследована кинетика каталитической этерификации глицерина бутановой кислотой. Определены порядки реакции по реагентам (бутановая кислота, глицерин), которые близки к единице. Показано что в областях концентрации катализатора более 0.1 моль/л, порядок по нему равен нулю. Оценено значение наблюдаемой энергии активации, которое составило 51.9±8.0 кДж/моль. Результаты эксперимента позволяют рекомендовать условия для создания технологии промышленной реализации процесса синтеза трибутирата глицерина, который может быть использован в качестве альтернативной нефталатной пластифицирующей композиции для изделий из ПВХ. Полученная кинетическая модель проверена на глицеринсодержащих отходах процесса синтеза биодизеля из возобновляемого сырья, что позволяет предложить способ утилизации побочных продуктов при производстве биотоплива с получением технически востребованного продукта для полимерной промышленности с высокой добавленной стоимостью.

Ключевые слова: глицерин, этерификация, бутановая кислота, кинетические исследования.

ASPECTS OF ESTERIFICATION PROCESS OF GLYCEROL-CONTAINING WASTE FROM BIODIESEL PRODUCTION FOR OBTAINING OF PLASTICIZING COMPOSITIONS**S.P. Safronov, E.L. Krasnykh, S.V. Levanova[@]**

Samara State Technical University, Samara 443100, Russia

[@]Corresponding author e-mail: kinterm@samgtu.ru

Kinetics of catalytic esterification of glycerol with butanoic acid on model systems was studied. Reaction orders for the reactants (butanoic acid and glycerol) were determined. They are close to 1. It was shown that the reaction order with respect to the catalyst – orthophosphoric acid – in regions where its concentration is above 0.1 mol/l is equal to zero. The estimated value of activation energy is 51.9± 8.0 kJ/mol. The results of the experiment can be used to create an industrial technological process for the synthesis of glycerol tributyrate. This compound can be used as an alternative non-phthalate plasticizer for articles made of PVC. The obtained kinetic model was validated on glycerol-containing waste of the biodiesel synthesis from renewable raw materials. The recycling of the by-product in the biofuel production with obtaining plasticizing compositions for the polymer industry can be developed on the basis of the studies.

Keywords: glycerol, etherification, butanoic acid, kinetic study.

Введение

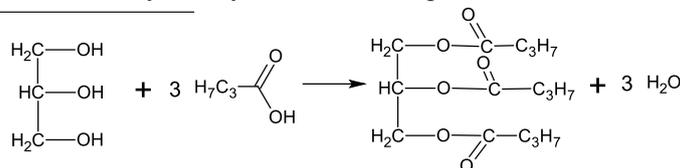
Традиционный процесс получения биодизеля путем метанолиза растительных масел в присутствии щелочных катализаторов стехиометрически приводит к образованию 150 кг глицерина на 1 тонну биодизеля [1]. В настоящее время объем глицерина-отхода оценивается в 1 млн. тонн в год [2]. Использо-

зование этого продукта для пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности затруднено, ввиду остаточного содержания метанола и других компонентов сырья. Прямая продажа неочищенного глицерина экономически нецелесообразна в условиях низких цен на этот продукт и ограниченности сфер его применения [3, 4]. Необходимость в утили-

зации образующегося побочного продукта существенно увеличивает цену биотоплива [5]. Технологически простым и востребованным способом утилизации глицериновой фракции может стать производство на ее основе сложных эфиров глицерина и карбоновых кислот, которые найдут применение в качестве пластификаторов для ПВХ-композиций [6]. Учитывая наметившийся мировой тренд по замене существующих

фталатных пластификаторов и развитию «зеленых» технологий [7], триэфиры глицерина представляют интерес для полимерной промышленности.

Цель данной работы – изучение закономерностей реакции этерификации глицеринсодержащих продуктов бутановой кислотой до триглицеридов для разработки технологии производства пластификатора на основе отходов производства биодизеля.



Экспериментальная часть

Кинетические исследования реакции этерификации глицерина проводили в термостатированной системе с использованием глицерина, бутановой кислоты и толуола марки «х.ч.». В качестве катализатора использовали ортофосфорную кислоту, которая обеспечивает хороший баланс между скоростью и селективностью процесса.

Порядки по реагентам, константы скорости и наблюдаемую энергию активации определяли графическим (дифференциальным) методом по начальным скоростям [8, 9]. Динамику протекания реакции контролировали по кислотному числу, отбирая пробы реакционной массы в интервале времени 0–120 мин.

Для определения порядков реакции по реагентам использовали метод изоляции.

Результаты и их обсуждение

Динамику изменения концентрации ОН-групп глицерина отслеживали косвенно по расходу карбоновой кислоты.

Порядок по катализатору – ортофосфорной кислоте – определяли в следующих условиях:

- температура 140 °С;
- молярное соотношение глицерин/бутановая кислота = 1/3; ;
- $C_{\text{кат}} = 0.01; 0.02; 0.04; 0.08; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3$ моль/л.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение концентрации бутановой кислоты во времени, моль/л

Время, мин	Концентрация катализатора, моль/л							
	0.01	0.02	0.04	0.08	0.1	0.15	0.2	0.3
0	8.59	8.59	8.59	8.59	8.59	8.59	8.59	8.58
15	8.29	8.16	7.91	7.87	7.83	7.81	7.82	7.81
45	7.92	7.68	7.48	7.28	7.21	7.19	7.21	7.22
90	7.43	7.26	6.79	6.68	6.62	6.63	6.64	6.64
120	7.11	6.81	6.37	6.29	6.26	6.25	6.24	6.25

Из данных табл. 1 следует, что в диапазоне концентраций катализатора 0.1–0.3 моль/л изменения скорости не происходит, а, следовательно, порядок по катализатору в данных условиях равен нулю.

Для определения порядка реакции по ОН-группам глицерина была проведена серия опытов в следующих условиях:

- температура 140 °С.
- $C_{\text{кат}} = 0.1$ моль/л;
- начальная концентрация ОН-групп 0.24; 0.44; 0.56; 0.85 моль/л (при соотношении глицерин/кислота соответственно 1/70, 1/40, 1/30, 1/20 моль/моль).

Зависимость изменения концентрации ОН-групп от времени представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, порядок реакции по глицерину близок к 1.

Для определения порядка реакции по бутановой кислоте исследования проводили при условиях:

- температура 140 °С;
- $C_{\text{кат}} = 0.1$ моль/л;
- начальная концентрация бутановой кислоты 1.2; 1.9; 3; 6 моль/л (при соотношении глицерин/кислота соответственно 9/1, 6/1, 3/1 1/1 моль/моль).

Результаты представлены на рис. 2. Порядок реакции по бутановой кислоте также близок к 1.

Определение энергии активации проводили по начальным скоростям в диапазоне температур 110–150 °С, при соотношении глицерин : бутановая кислота = 1:1, $C_{\text{кат}} = 0.1$ моль/л (рис. 3).

Полученное кинетическое уравнение для модельной системы имеет второй порядок:

$$r = 6242.9 * \exp \frac{-51.9}{R * T} * [C_{\text{б.к.}}] * [C_{\text{ОН}}] \quad (1)$$

Найденное значение энергии активации 51.9 ± 8.0 кДж/моль согласуется с данными работы [10], в которой были определены кинетические параметры реакции этерификации глицерина высшими изомерными кислотами (ВИК), олеиновой и стеариновой кислотами. На основании сравнительных дан-

ных (табл. 2) можно констатировать незначительную зависимость реакционной способности различных монокарбоновых кислот от числа атомов углерода в молекуле. Разветвленные структуры имеют большие значения энергии активации, по сравнению с линейными структурами, примерно на 20 кДж/моль.

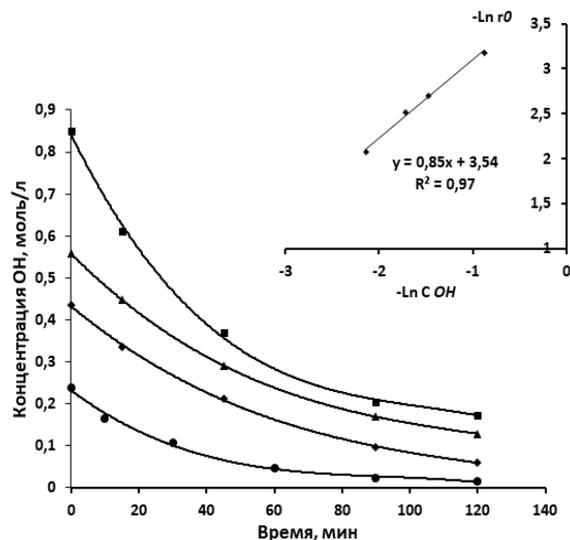


Рис. 1. Изменение концентрации OH-групп глицерина во времени при разной начальной концентрации глицерина.
(На вкладке – зависимость логарифма начальной скорости от логарифма концентрации OH-групп).

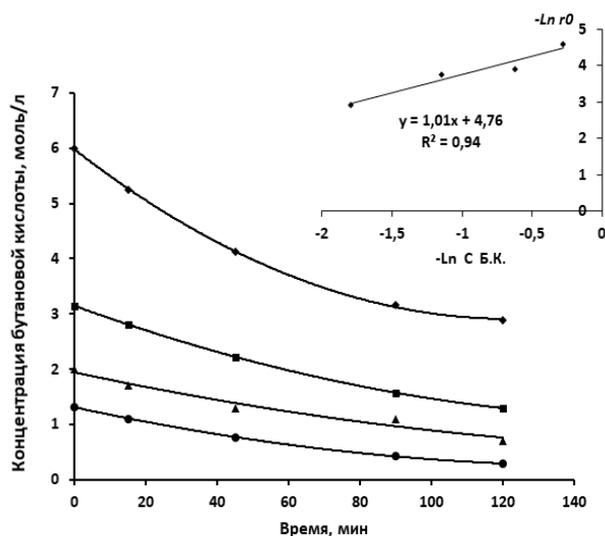


Рис. 2. Изменение концентрации бутановой кислоты во времени при разной ее начальной концентрации.
(На вкладке – зависимость логарифма начальной скорости от логарифма концентрации бутановой кислоты).

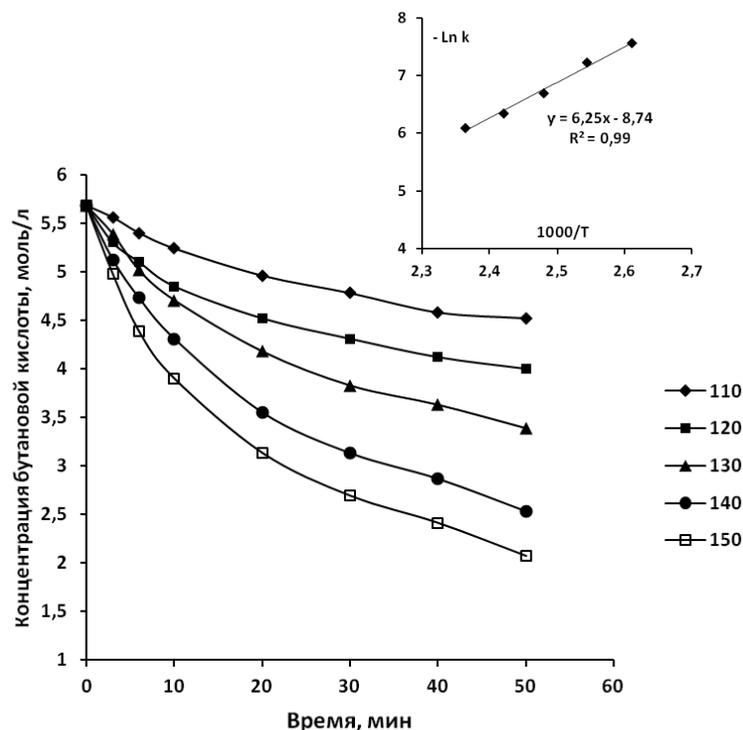


Рис. 3. Изменение концентрации бутановой кислоты во времени при разных температурах. (На вкладке – температурная зависимость логарифма константы скорости).

Таблица 2. Кинетические параметры реакции этерификации глицерина монокарбоновыми кислотами, при мольном соотношении глицерин:карбоновая кислота = 1:1

Карбоновая кислота	Константа скорости реакции, л/моль·мин, при различных температурах				Энергия активации $E_{акт}$, кДж/моль
	185 °C	195 °C	205 °C	205 °C	
ВИК [10]	0.0017	0.0026	0.0039	0.0057	75.8
Олеиновая кислота [10]	0.0012	0.0018	0.0027	0.0039	57.5
Стеариновая кислота [10]	0.0013	0.0020	0.0029	0.0042	55.2
Бутановая кислота	0.0007	0.0014	0.0017	0.0023	51.9± 8.0

*ВИК (высшие изомерные кислоты) – α-разветвленные монокарбоновые кислоты C₁₀–C₂₂.

Проверку адекватности полученного уравнения проводили на реальной системе с использованием отхода производства биодизеля (процесса переэтерификации растительных масел). Согласно уравнению (1), через 5 часов конверсия глицерина должна составить около 90%, что и было подтверждено экспериментально. Сравнение расчетных и экспериментальных данных в диапазоне конверсии от 0 до 90% представлено на рис. 4.

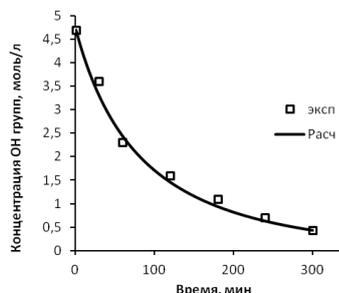


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные данные расходования гидроксильных групп (при $C_{кат} = 0.1$ моль/л; температуре 110 °C и соотношении глицерин/кислота = 1: 4).

Заключение

Таким образом, взаимодействие глицерина с бутановой кислотой протекает по уравнению второго порядка. Концентрация катализатора в диапазоне 0.1–0.3 моль/л не оказывает влияния на скорость реакции. Полученное значение наблюдаемой энергии активации (51.9 ± 8.0 кДж/моль) соответствует литературным данным для аналогичных систем.

Использование в качестве сырья для процесса этерификации отхода производства биодизеля показало возможность промышленной реализации производства трибутирата глицерина, который может быть

использован в качестве альтернативной нефталатной пластифицирующей композиции для изделий из ПВХ.

Полученная кинетическая модель проверена на глицеринсодержащих отходах процесса синтеза биодизеля из возобновляемого сырья, что позволяет предложить способ утилизации побочных продуктов при производстве биотоплива с получением технически востребованного продукта для полимерной промышленности с высокой добавленной стоимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 17-08-00967_a.

Список литературы:

1. Thompson J.C., He B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks // Appl. Engin. in Agricul. 2006. V. 22(2). P. 261–265.
2. Nilles D. Combating the Glycerin Glut // Biodiesel Magazine. 2006. September. P. 5–7.
3. Ким С. Биодизель: От радужных перспектив к насущным проблемам // Химический журнал. 2007. Ноябрь С. 27–29.
4. Hejna A., Kosmela P., Formela K., Piszczyk L., Haponiuk J. Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 66. P. 449–475.
5. Khanday W.A., Okoye P.U., Hameed B.H. Biodiesel byproduct glycerol upgrading to glycerol carbonate over lithium–oil palm ash zeolite // Energy Conversion and Management. 2017. V. 151. P. 472–480.
6. Сафронов С.П., Красных Е.Л., Леванова С.В., Жабина А.А. Получение пластифицирующих композиций из возобновляемого растительного сырья // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 9. С. 4–7.
7. Erythropel H.C., Shipley S., Börmann A., Nicell J.A., Maric M., Leask R.L. Designing green plasticizers: Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends // Polymer. 2016. V. 89, P. 18–27.
8. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. (Пер. с англ. З.Е. Самойловой. Под ред. И.П. Белецкой). М.: Мир, 1985. 264 с.
9. Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Соколов А.Б. Кинетические характеристики получения сложных эфиров из отходов производства изопрена // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 405–411.
10. Нафикова Р.Ф. Металлсодержащие добавки полифункционального действия для поливинилхлоридных композиций : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2009. 38 с.

References:

1. Thompson J.C., He B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks // Appl. Engin. in Agricul. 2006. V. 22(2). P. 261–265.
2. Nilles D. Combating the Glycerin Glut // Biodiesel Magazine. September. 2006. P. 5–7.
3. Kim S. Biodiesel: From bright prospects to the pressing problems // Khimicheskiy Zhurnal (Chemical Journal). 2007. November. P. 27–29. (in Russ.)
4. Hejna A., Kosmela P., Formela K., Piszczyk L., Haponiuk J. Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 66. P. 449–475.
5. Khanday W.A., Okoye P.U., Hameed B.H. Biodiesel byproduct glycerol upgrading to glycerol carbonate over lithium–oil palm ash zeolite // Energy Conversion and Management 2017. V. 151. P. 472–480.
6. Safronov S.P., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Zhabina A.A. Synthesis of plasticizing compositions from renewable resources // Himicheskaya promishlennost' segodna (Chemical Industry today). 2013. № 9. P. 4–7. (in Russ.)
7. Erythropel H.C., Shipley S., Börmann A., Nicell J.A., Maric M., Leask R.L. Designing green plasticizers: Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends // Polymer. 2016. V. 89. P. 18–27.
8. Shmid R., Sapunov V.N. Non-Formal kinetics / Transl. from Engl. by Z.E. Samoilova, ed. by I.P. Beletskaya. Moscow: Mir Publ., 1985. 264 p. (in Russ.)
9. Glazko I.L., Guryanova O.P., Levanova S.V., Sokolov A.B. Kinetic characteristics of obtaining esters of waste production of isoprene // Neftehimiya (Petrochemistry). 2010. V. 50, № 5. P. 405–411. (in Russ.)
10. Nafikova R.F. Metal-containing polyfunctional additives steps for polyvinylchloride compositions : abstract of diss. ... Ph.D. (Engineering). Kazan, 2009. 38 p.

Об авторах:

Сафронов Сергей Петрович, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244).

Красных Евгений Леонидович, доктор химических наук, заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244).

Леванова Светлана Васильевна, доктор химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244).

About authors:

Sergey P. Safronov, Ph.D. (Chemistry), Chair of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, Russia, 443100).

Eugene L. Krasnukh, Dr.Sc. (Chemistry) Head of Chair of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, Russia, 443100).

Svetlana V. Levanova, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Chair of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, Russia, 443100).